

糖皮质激素及代谢产物的识别与污水处理厂中的环境行为研究

研究生：沈晓艳；导师：常红 教授



研究背景

糖皮质激素(GCs)，常被用作药物广泛应用于医学和畜牧生产中，主要通过人类/动物排泄、医院/制药厂排放进入环境中， $\mu\text{g/L}$ 的水平就能对生物体产生毒害作用。目前对于该类物质的研究尚在起步阶段，受检测方法所限，很多工作都无法进行。因此亟需建立该类物质的高灵敏度检测方法，并对其在污水处理厂以及实际水体中的环境污染特征及污染水平进行研究。

研究内容

1. 建立可同时分析68种GCs物质的分析方法；
2. 建立污水样品的富集净化等前处理方法；
3. 污水处理厂中环境行为研究，北京水体污染状况调查

研究方法

液相色谱串联质谱方法 (UPLC-MS/MS)



图1 实验仪器

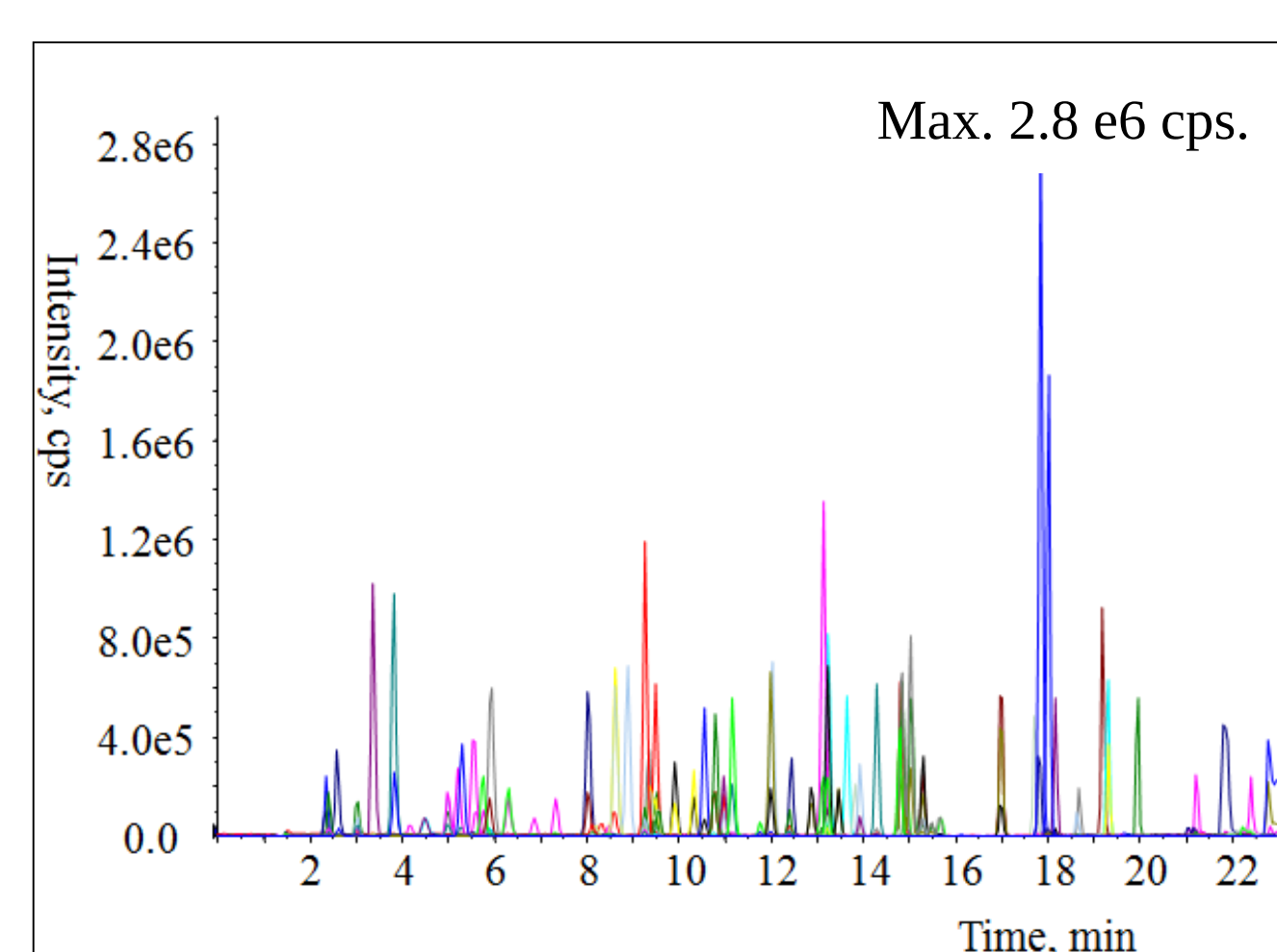


图2 混合标样的MRM色谱图

固相萃取方法 (SPE)

1. 1-2L水样经玻璃纤维滤膜过滤；
2. 活化：HLB柱，用 6mL 甲醇+6mL超纯水活化；
3. 上样：水样以5-10 mL/min的流速通过HLB柱；
4. 淋洗：12mL超纯水淋洗HLB柱；
5. 洗脱：先用6 mL 乙酸乙酯/乙腈(1:1)洗脱，得到馏分1；再用6mL甲醇洗脱，得到馏分2；
6. 定容：氮吹仪下吹干，用200μL甲醇定容，待测

结果与讨论

污水处理厂进水检出情况

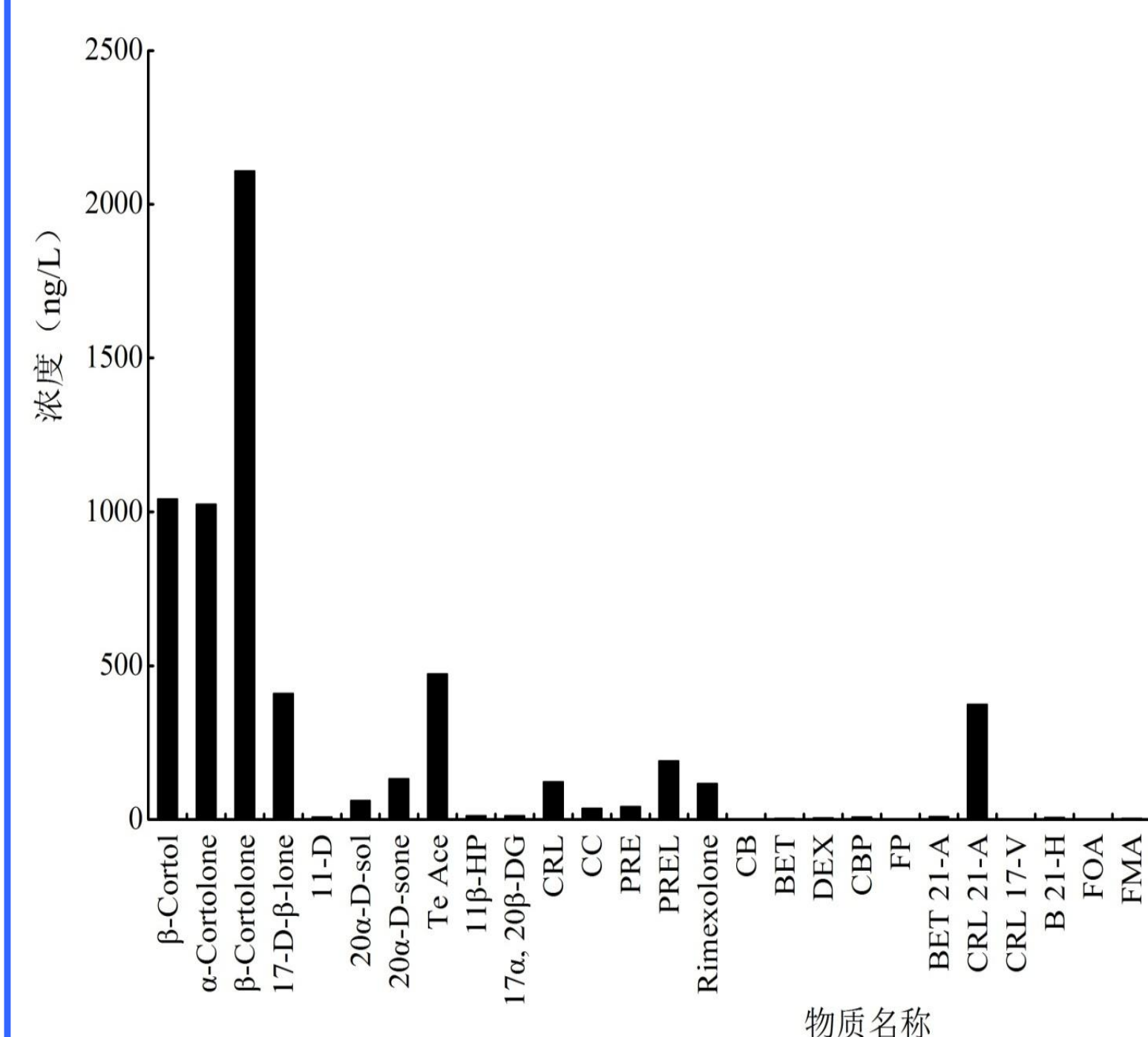


图3 进水中物质种类及浓度水平

1. 共检出26种物质，羟基化产物及脱羟产物是主要物质，占检出总量的85%；
2. 检出的酯化产物、卤代产物含量虽少，但生物活性是原型物质的数百倍，应引起我们足够的重视；
3. 该类物质在动物体内以及环境中的代谢可能与人体中的代谢途径类似

污水处理厂去除情况

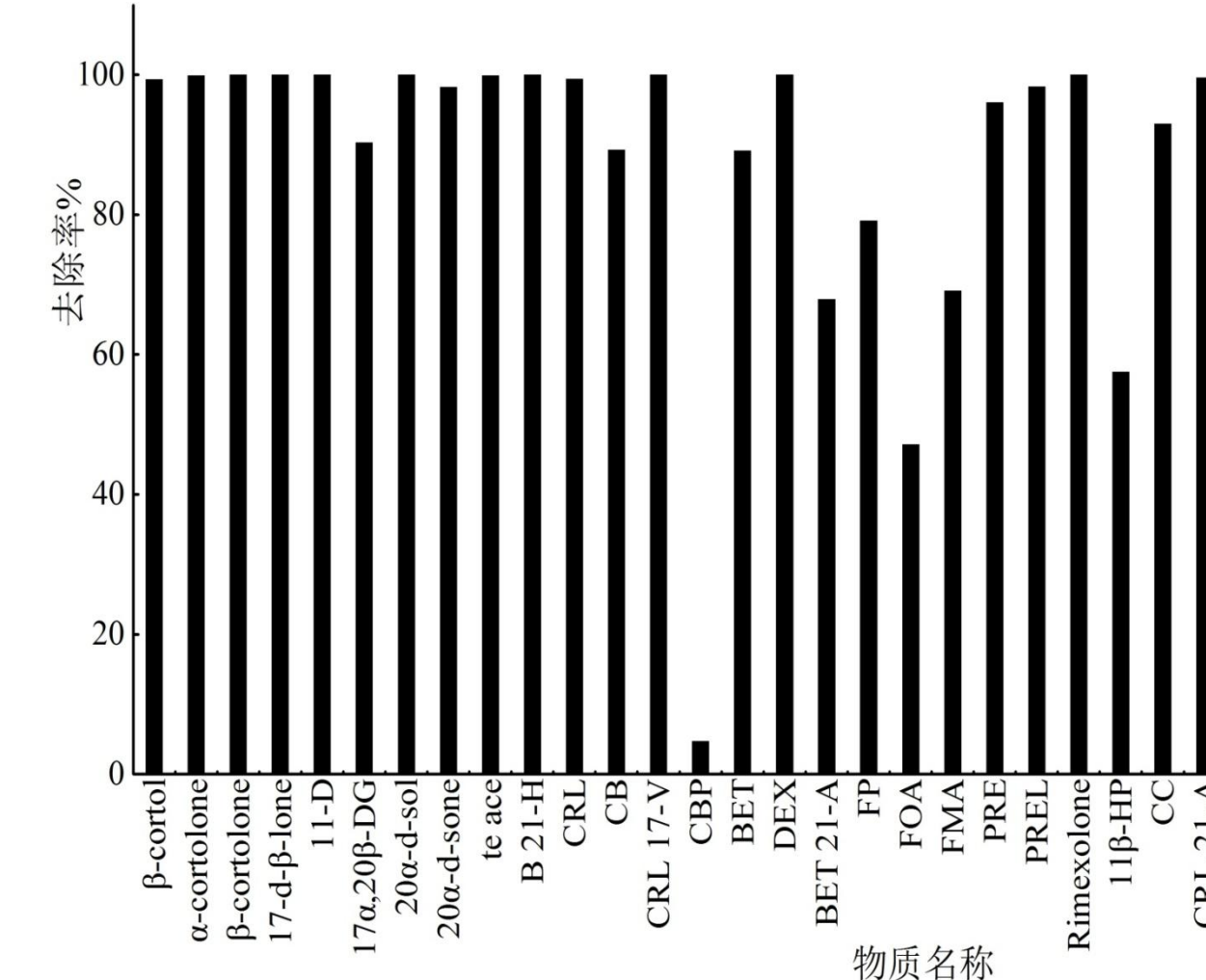


图4 物质去除率情况

1. 代谢产物的去除率高于原型物质，除CBP外，大部分物质的去除率在80%以上，甚至达到90%-100%。
2. FOA、FMA等去除率均不高，酯化/卤代产物在环境中更稳定持久，不易去除。

污水处理厂变化趋势分析

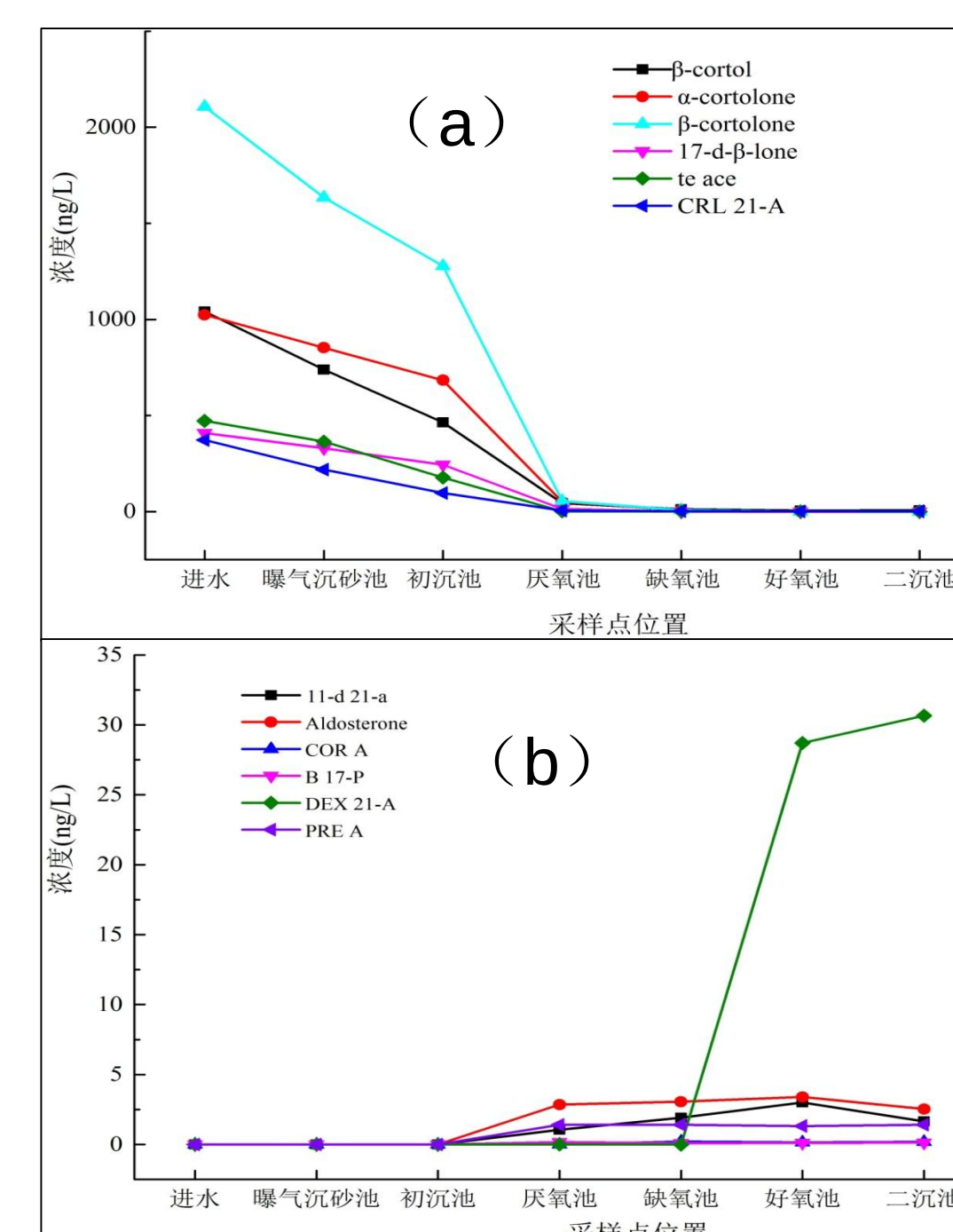


图5 污水处理流程中物质变化趋势图

1. 图5(a)中，厌氧池是主要的去除单元，去除机理有三种：厌氧微生物降解；污泥上清液回流将高浓度水体稀释；转化为雄酮/孕酮等
2. 图5(b)中，有些物质在生物处理单元中开始有检出
 - ✓Aldosterone：结合态物质发生解离
 - ✓其他五种，均为酯化产物，发生酯化反应所致

清河污染状况调查

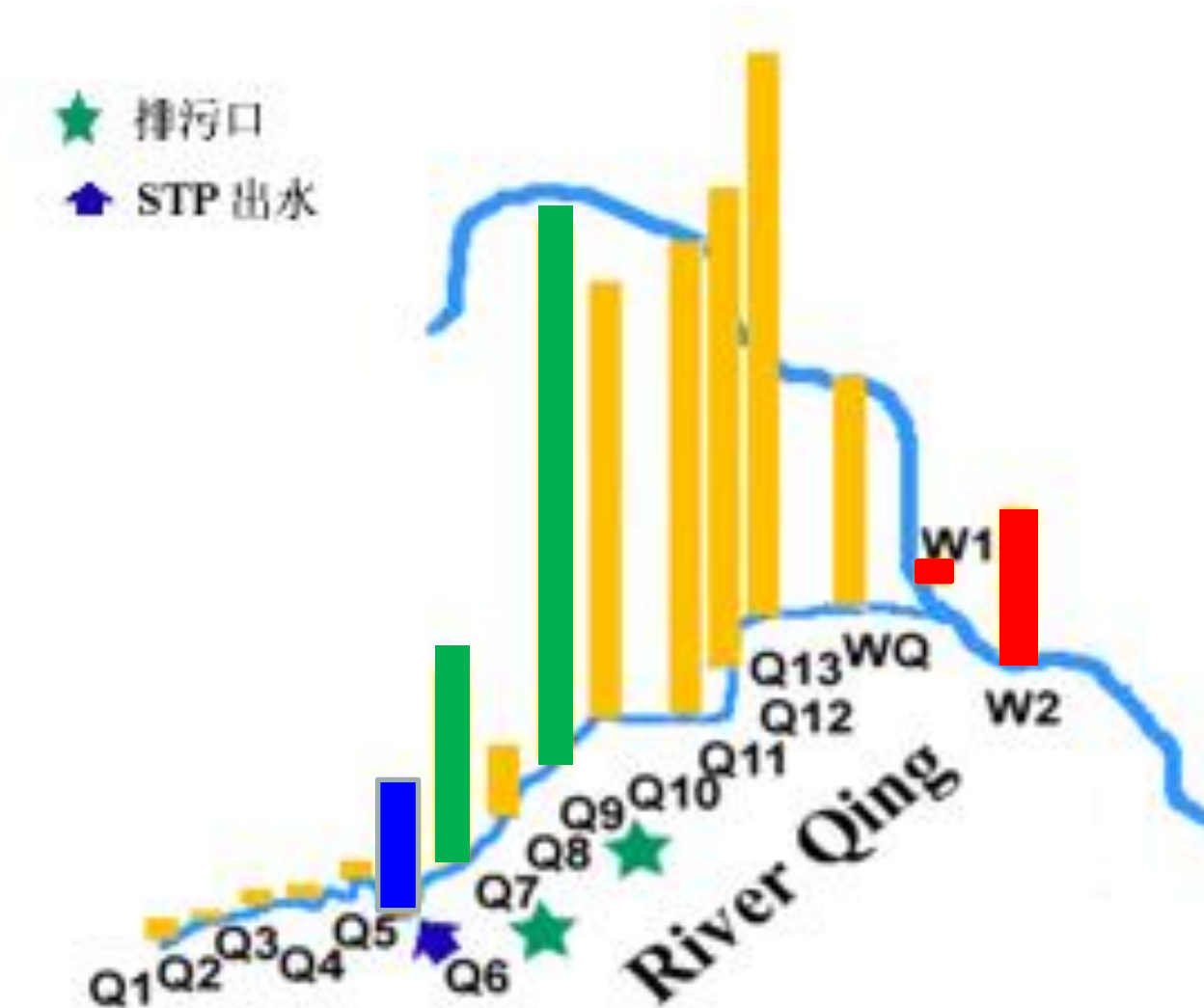


图6 清河采样点分布图

1. 共检出了20种物质，包括8种代谢产物和12种原型物质，总浓度水平在0.01-557 ng/L之间；
2. 下游污染水平显著高于上游；其中，污水处理厂出水、排污口、农村生活污水是主要污染源
3. 清河增大了温榆河的污染负荷

结论

1. 建立了水环境中糖皮质激素的SPE-UPLC-MS/MS检测方法，该方法回收率在41%-128%之间，检出限在0.01-0.97 ng/L 之间。
2. 污水处理厂进水中代谢产物占绝大部分，去除效果总体来说较好。大部分物质主要是在厌氧池中通过生物降解被去除；另外，在生物处理单元中，有些物质发生了酯化反应/结合态解离。
3. 清河中共检出20种物质，包括12种原型物质和8种代谢产物，总浓度水平在0.01-558 ng/L之间；污水处理厂出水，还有排污口是清河中糖皮质激素的重要污染来源和途径。

课题来源：国家自然科学基金“环境水体中糖皮质激素及其生物转化产物的识别与转化机理研究（51278052）”

取得的主要研究成果:

- 1、在第二届中韩环境健康和生态毒理会议上（2nd Korea-China Symposium on Environmental Health & Ecotoxicology）发表会议摘要“Identification and behavior of sulfonamide antibiotics in the environment”。